

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-17837

(43) 公開日 平成5年(1993)1月26日

| | | | | |
|----------------------------|------|---------|--------------|---------|
| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 2 2 C 16/00 | | 8825-4K | | |
| C 2 2 F 1/18 | E | 9157-4K | | |
| G 2 1 C 3/30 | | | | |
| | | 7156-2G | G 2 1 C 3/30 | V |
| | | 7156-2G | | G D B H |

審査請求 未請求 請求項の数16(全14頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-314294 | (71) 出願人 | 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)11月28日 | (72) 発明者 | 稲垣 正寿 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平2-322848 | (72) 発明者 | 宮野 正義 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内 |
| (32) 優先日 | 平2(1990)11月28日 | (72) 発明者 | 高根 盛雄 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 高田 幸彦 |

最終頁に続く

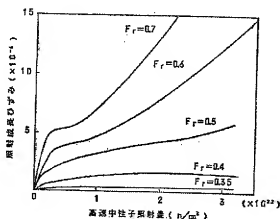
(54) 【発明の名称】 低照射成長ジルコニウム基金金板とその製造法及び用途

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、照射成長に起因する伸び、曲り変形の少ないジルコニウム基金金部材とその製法、特に原子炉燃料集合体用チャンネルボックスを提供する。

【構成】 Nb 5%以下又は Sn 5%以下含有する Zr 基金金の板状部材の六方晶 Zr の 〈0 0 0 1〉 方位の板表面に対する垂直方向の配向率 (F_r 値) が 0.20 ~ 0.50 である Zr 基金金板。用途として原子炉用チャンネルボックス。

図 3



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Sn5$ 重量%以下及び/又は $Nb5$ 重量%以下を含有し、残部 90 重量%以上の Zr を有するジルコニウム合金基板において、該合金の六方晶 Zr の $\langle 0001 \rangle$ 結晶方位の板表面に対する垂直方向への配向率(F_r 値)が $0.20 \sim 0.50$ であることを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金基板。

【請求項2】 $Sn5$ 重量%以下及び/又は $Nb5$ 重量%以下を含有し、残部 90 重量%以上の Zr を有するジルコニウム合金角形筒状部材において、該合金の六方晶 Zr の $\langle 0001 \rangle$ 結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(F_r 値)が $0.25 \sim 0.50$ 、筒状部材の長手方向への配向率(F_t)が $0.25 \sim 0.36$ 及び円周方向への配向率(F_l)が $0.25 \sim 0.36$ であることを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金角形筒状部材。

【請求項3】 $Sn5$ 重量%以下及び/又は $Nb5$ 重量%以下を含有し、残部 90 重量%以上の Zr を有するジルコニウム合金基板において、該合金は α 相を有し、結晶粒径が $50 \sim 500 \mu m$ であることを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金基板。

【請求項4】 $Sn5$ 重量%以下及び/又は $Nb5$ 重量%以下を含有し、残部 90 重量%以上の Zr を有するジルコニウム合金基板において、該合金は α 相を有し、該合金の六方晶 Zr の $\langle 0001 \rangle$ 結晶方位が実質的にランダムに配向し、 $3 \times 10^{12} n/cm^2$ の高速中性子照射成長によるひずみ 3×10^{-4} 以下であることを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金基板。

【請求項5】 $Sn5$ 重量%以下及び/又は $Nb5$ 重量%以下及び、残部 90 重量%以上の Zr を有するジルコニウム合金基板において、該合金は α 相を有し、該合金の六方晶 Zr の $\langle 0001 \rangle$ 結晶方位の板表面に対する垂直方向への配向率(F_r 値)が $0.20 \sim 0.50$ であることを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金基板。

【請求項6】 $Sn5$ 重量%以下及び/又は $Nb5$ 重量%以下、及び残部 90 重量%以上の Zr を有するジルコニウム合金基板を β 相相温度領域に加熱し、冷却するジルコニウム合金基板の製造法において、該合金の六方晶 Zr の $\langle 0001 \rangle$ 結晶方位の板表面に対する垂直方向への配向率(F_r 値)が $0.20 \sim 0.50$ となるように前記 β 相相温度領域にて短時間加熱保持後急冷する工程を有することを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金基板の製造法。

【請求項7】 $Sn5$ 重量%以下及び/又は $Nb5$ 重量%以下、及び残部 90 重量%以上の Zr を有するジルコニウム合金基板を β 相相温度領域に加熱し、冷却するジルコニウム合金基板の製造法において、前記 β 相相温度領域での加熱を次式によって求めらるパラメータ P の値が 0.8 以上となるように短時間保持し、急冷する工程を有することを特徴とする低照射成長ジルコニウム

合金基板の製造法。

$$P = (3.55 + t) \times \log (T - 980) \\ (t: \text{加熱時間(h)}, T: \text{加熱温度(}^\circ\text{C)})$$

【請求項8】 $Sn5$ 重量%以下及び/又は $Nb5$ 重量%以下、及び残部 90 重量%以上の Zr を有するジルコニウム合金角形筒状部材を局部的に β 相相温度領域に誘導加熱によって連続的に加熱するとともに該加熱された部分を冷媒によって強制的に冷却するジルコニウム合金角形筒状部材の製造法において、前記合金の六方晶 Zr の $\langle 0001 \rangle$ 結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(F_r 値)が $0.20 \sim 0.50$ となるように前記 β 相相温度領域にて短時間加熱保持後急冷する工程を有することを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金角形筒状部材の製造法。

【請求項9】 ジルコニウム合金管状部材を β 相温度領域に局部的に誘導加熱によって相対的に移動させながら連続的に加熱するとともに該加熱された部分を冷媒によって強制的に冷却するジルコニウム合金管状部材の製造法において、前記管状部材内に前記合金より熱膨脹係数が高い金属部材からなるマンドレルを挿入し、前記管状部材の少なくとも両端で管状部材をマンドレルとを固着した状態で前記管状部材の外表面より加熱保持後急冷する工程を有することを特徴とするジルコニウム合金管状部材の製造法。

【請求項10】 2個のコの字型ジルコニウム合金部材を用いて溶接接続された角形筒状部材からなる燃料チャンネルボックスにおいて、前記合金の六方晶 Zr の $\langle 0001 \rangle$ 結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(F_r 値)が $0.20 \sim 0.50$ であり、前記筒状部材全表面にオートクレープ処理による酸化皮膜が形成されていることを特徴とする燃料チャンネルボックス。

【請求項11】 燃料ペレットを燃料被覆管内に内蔵した燃料棒、該燃料棒を複数本収納するチャンネルボックス、該チャンネルボックス内の前記燃料棒の間を仕切るスペーサ、前記チャンネルボックスの上部及び下部に設けられた上部格子板及び下部格子板を備えた燃料集合体において、前記チャンネルボックスは $Sn5$ 重量%以下及び/又は $Nb5$ 重量%以下、残部 90 重量%以上の Zr を有するジルコニウム合金基板からなり、該合金の六方晶 Zr の $\langle 0001 \rangle$ 結晶方位の板表面に対する垂直方向への配向率(F_r 値)が $0.20 \sim 0.50$ であることを特徴とする燃料集合体。

【請求項12】 複数本の原子燃料棒を配置するジルコニウム合金からなるチャンネルボックスの使用法において、前記合金の六方晶 Zr の $\langle 0001 \rangle$ 結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(F_r 値)が $0.20 \sim 0.50$ であり、少なくとも2回原子燃料棒を替えて使用することを特徴とする原子燃料チャンネルボックスの使用法。

【請求項13】 2個のコの字型ジルコニウム合金部材

3

を用いて溶接接続された筒状部材からなる燃料チャンネルボックスの使用法において、前記合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50であり、前記筒状部材全表面にオートクレープ処理による酸化皮膜が形成され、取出燃焼度32GWd/t以上又は少なくとも2回原子燃料を交換して使用することを特徴とする燃料チャンネルボックスの使用法。

【請求項14】燃料ペレットを燃料被覆管内に内蔵した燃料棒、該燃料棒を複数本収納するチャンネルボックス、該チャンネルボックス内の前記燃料棒の間を仕切るスペーサ、前記チャンネルボックスの上部及び下部に設けられた上部格子板及び下部格子板を備えた燃料集合体の使用法において、前記チャンネルボックスはSn5重量%以下及び/又はNb5重量%以下、残部90重量%以上のZrを有するジルコニウム基合金板からなり、該合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の板表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50あり、取出燃焼度32GWd/t以上又は少なくとも2回原子燃料を取替えて使用することを特徴とする燃料集合体の使用法。

【請求項15】複数本の原子燃料棒を配置するジルコニウム基合金からなるチャンネルボックスにおいて、前記合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50であり、取出燃焼度32GWd/t以上又は中性子照射量で、 10^{22} n/cm²以上受ける期間使用することを特徴とするチャンネルボックスの使用法。

【請求項16】炉心内にジルコニウム基合金の筒状体よりなる複数の原子燃料チャンネルボックスを備え、所定期間運転後に燃料を取換え、引き続き所定期間運転する原子炉の運転法において、前記合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の筒状体表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50であり、取出燃焼度32GWd/t以上の運転又は前記後の運転時の前記チャンネルボックスの位置を前の運転時の位置と同じに配置して少なくとも2回燃料を取替えて運転することを特徴とする原子炉の運転法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なジルコニウム基合金板とその製造法及びそれを用いた燃料チャンネルと燃料集合体に関する。

【0002】

【従来の技術】ジルコニウム合金は優れた耐食性と小さな中性子吸収断面積を有する材料であるため原子炉燃料集合体部材に使用されている。前記用途にはジルカロイ-2、ジルカロイ-4とよばれるZr-Sn-Fe-Cr-Ni合金が主に使用されている。これらの合金の原子炉内で長期間使用すると、図2に示すように(0001) 50

4

面が板厚方向に配向しているため、特定方向への伸び及び曲がり変形が生じる。燃料チャンネルボックスに曲がり変形が発生すると、制御棒が駆動するための間隙をふさぐため原子炉の運転に支障をきたす。また、曲がり変形が生じると、燃料被覆管との間隙が変化し局部的に水対ウランの比率が増減する為、核分裂反応度が変化する。この結果、異常発熱による燃料被覆管の腐食加速、さらには燃料破損の原因にも成りうる。このような中性子照射量の不均一に起因する燃料チャンネルボックスに曲がり変形を防止する為、炉心における燃料集合体装荷位置の入れ替えによる中性子照射量の均一化が検討されているが、曲がり変形を防止するに至らず、この曲がり変形による制御棒駆動間隙の減少、核分裂反応度の変化が燃料チャンネルボックスの寿命を制限する主因子となっている。

【0003】燃料チャンネルボックスの腐食もその寿命を制限する因子である。耐食性の改善方法としてZr合金を $\alpha+\beta$ 相温度範囲あるいは β 相温度範囲からなる熱処理で特許公報昭56-12310号、昭60-44387号に開示されている。しかし、後述する理由により照射成長に起因する曲がり変形を低減出来ない為、ジルコニウム合金部材の照射成長抑制技術とはなり得ていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術は、ジルコニウム合金部材の結晶粒度、配向、機械特性等は熱処理によって変化させず、耐食性のみを改善するものである。その結果、結晶粒の粗大化が生じる β 相温度範囲(≥980℃)よりも $\alpha+\beta$ 相温度範囲(800~980℃)への加熱・急冷が実施され、照射成長抑制に重要な因子である結晶方位はこの熱処理では変化しない為、ジルコニウム合金部材の照射成長抑制技術とはならなかった。公開特許公報昭59-229475号にはF1値を0.15~0.5に配向させる方法が開示されている。しかし、この方法も後述する理由により照射成長抑制技術とはならず、むしろ照射成長を促進する。

【0005】本発明は前述した照射成長に起因する伸び、曲がり変形が発生しないジルコニウム合金部材を提供することを目的とする。特に、照射成長しない長寿命のジルコニウム基合金管状部材とそれを用いたチャンネルボックスを提供することが本発明の主目的である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジルコニウム合金板材の六方晶Zr金属の〈0001〉結晶方位を図1に示す様にほぼ完全にランダム化することにより上記目的を達成するものである。

【0007】本発明は、Sn5重量%以下及び/又はNb5重量%以下を含有し、残部90重量%以上のZrを有するジルコニウム基合金板において、該合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の板表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50であることを特

微とする低照射成長ジルコニウム合金基板にある。

【0008】本発明は、Sn5重量%以下及び/又はNb5重量%以下を含有し、残部90重量%以上のZrを有するジルコニウム合金角筒状部材において、該合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)、筒状部材の長手方向への配向率(Ft)及び円周方向への配向率(Fl)がいずれも0.20~0.50であることを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金管状部材にある。

【0009】本発明は、Sn5重量%以下及び/又はNb5重量%以下を含有し、残部90重量%以上のZrを有するジルコニウム合金基板において、該合金はα相を有し、結晶粒径が50~500μmであることを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金基板にある。

【0010】本発明は、Sn5重量%以下及び/又はNb5重量%以下を含有し、残部90重量%以上のZrを有するジルコニウム合金基板において、該合金はα相を有し、該合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位が実質的にランダムに配向し、 3×10^{21} n/cm²の高速中性子照射成長によるひずみが 3×10^{-4} 以下であることを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金基板にある。

【0011】本発明は、Sn5重量%以下及び/又はNb5重量%以下、及び残部90重量%以上のZrを有するジルコニウム合金基板をβ相相温度領域に加熱し、冷却するジルコニウム合金基板の製造法において、該合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の板表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.26~0.40となるように前記β相相温度領域にて加熱保持する工程を有することを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金基板の製造方法にある。

【0012】本発明の低照射成長ジルコニウム合金基板の製造法において、前記β相温度領域での加熱を次式によって求められるパラメータPの値が0.8以上になるように短時間保持後急冷する工程を有することを特徴とする。

【0013】

$$P = (3.55 + \log t) \times \log (T - 980) \\ (t: \text{加熱時間 (秒)}, T: \text{加熱温度 (℃)})$$

本発明は、Sn5重量%以下及び/又はNb5重量%以下、及び残部90重量%以上のZrを有するジルコニウム合金角筒状部材を局部的にβ相相温度領域に誘導加熱によって連続的に加熱するとともに該加熱された部分を冷媒によって強制的に冷却するジルコニウム合金管状部材の製造法において、前記合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50となるように前記β相相温度領域にて短時間加熱保持後急冷する工程を有することを特徴とする低照射成長ジルコニウム合金管状部材の製造法にある。

【0014】本発明は、ジルコニウム合金管状部材を

β相温度領域に局部的に誘導加熱によって相対的に移動させながら連続的に加熱するとともに該加熱された部分を冷媒によって強制的に冷却するジルコニウム合金管状部材の製造法において、前記管状部材内に前記合金の熱膨脹係数が大きい金属部材からなるマンドレルを挿入し、前記管状部材の少なくとも両端で管状部材とマンドレルとを固着した状態で前記管状部材の外表面より加熱する工程を有することを特徴とするジルコニウム合金管状部材の製造法にある。

【0015】本発明は、2個のコの字型ジルコニウム合金部材を用いて溶接接続された角筒状部材からなる燃料チャンネルボックスにおいて、前記合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50であり、前記管状部材全表面にオートクレープ処理による酸化皮膜が形成されていることを特徴とする燃料チャンネルボックスにある。

【0016】本発明は、燃料ペレットを燃料被覆管内に内蔵した燃料棒、該燃料棒を複数本収納するチャンネルボックス、該チャンネルボックス内の前記燃料棒の間を仕切るスベージ、前記チャンネルボックスの上部及び下部に設けられた上部格子板及び下部格子板を備えた燃料集合体において、前記チャンネルボックスはSn5重量%以下及び/又はNb5重量%以下、残部90重量%を有するジルコニウム合金基板からなり、該合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の板表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50であることを特徴とする燃料集合体にある。

【0017】本発明は、複数本の原子燃料棒を配置するジルコニウム合金からなるチャンネルボックスで、前記合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50であり、少なくとも2個原子燃料棒を取替えて使用することを特徴とする。

【0018】本発明は、2個のコの字型ジルコニウム合金部材を用いて溶接接続された筒状部材からなる燃料チャンネルボックスで、前記合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50であり、前記筒状部材全表面にオートクレープ処理による酸化皮膜が形成され、取出燃焼度32GWd/t以上又は少なくとも2回原子燃料棒を交換して使用することを特徴とする。

【0019】本発明は、燃料ペレットを燃料被覆管内に内蔵した燃料棒、該燃料棒を複数本収納するチャンネルボックス、該チャンネルボックス内の前記燃料棒の間を仕切るスベージ、前記チャンネルボックスの上部及び下部に設けられた上部格子板及び下部格子板を備えた燃料集合体で、前記チャンネルボックスはSn5重量%以下及び/又はNb5重量%以下、残部90重量%以上のZrを有するジルコニウム合金基板からなり、該合金の六

方晶Zrの〈0001〉結晶方位の板表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50あり、取出燃焼度32GWd/t以上又は少なくとも2回原子燃料を取替えて使用することを特徴とする。

【0020】本発明は炉心内にジルコニウム基合金の筒状体よりなる複数の原子燃料チャンネルボックスを備え、所定期間運転後に燃料を取換え、引き続いて所定期間運転する原子炉の運転方法において、前記合金の六方晶Zrの〈0001〉結晶方位の筒状部材表面に対する垂直方向への配向率(Fr値)が0.20~0.50であり、取出燃焼度32GWd/t以上の運転又は前記後の運転時の前記チャンネルボックスの位置を前の運転時の位置と同じに配置して少なくとも2回燃料を取替えて運転することを特徴とする。

【0021】前述のチャンネルボックスは少なくとも2回燃料を取替えるだけでなく、取出燃焼度32GWd/t以上又は中性子照射量で 10^{22} n/cm以上の中性子照射を受ける期間変形が少なく使用することができる。

【0022】特に、取出し燃焼度として38GWd/t以上又は45GWd/t以上の高燃焼度制度での使用が可能になるとともに、より効果が顕著となる。

【0023】

$$F = \int_0^{\pi/2} V(\phi) \cdot \cos^2 \phi \cdot d\phi$$

【0026】数1において、 ϕ は、特定方向(例えば、板表面と垂直方向)と特定結晶方位(例えば、〈0002〉結晶面)とのなす角度であり、 $V(\phi)$ は、 ϕ 方向に配向した結晶の体積率である。 r 方向、 t 方向、 l 方向を、それぞれ互いに直角な板(管)表面の法線方向(Fr)、板(管)の長手方向(Ft)、板幅(管円周)方向(Fl)と定義すると、次式

$$Fr + Ft + Fl = 1.0$$

の関係があり、完全に結晶方位がランダム化すると、

$$Fr = Ft = Fl = 1/3$$

となる。

【0027】Fr、Ft及びFlのいずれも0.20~0.50となるようにすること、Fr 0.25~0.50、Fl 0.25~0.36、Ft 0.25~0.36とすることが好ましく、特にいずれも0.31~0.35が最も好ましい。

【0028】通常の冷間加工及び焼鈍のくり返しによる製造プロセスに従って製造された板及び管の(0002)結晶面(〈0001〉面と等価)のFr値は0.6前後となり、〈0001〉結晶方位は、主に板(管)の表面法線方向に配向している。このように、表面法線方向に〈0001〉結晶方位が配向した状態を集合組織と言う。図3は、中性子照射量と照射伸びとの関係について、Fr値をパラメーターとして示す。Fr値が0.50以下好ましくは0.45以下になると照射伸びは著しく減少し、Fr値を0.333~0.350とすることに

【作用】前述した変形は、図2に示す様に六方晶Zr金属の〈0001〉結晶方位がジルコニウム合金表面に垂直に配向するために起こる。六方晶Zr金属が中性子照射を受けると、〈0001〉方向に結晶は収縮し〈0001〉方向と直角な方向に膨張する。より厳密に述べると、中性子照射によって(0001)面に垂直な原子面(転位)が導入され、上記結晶の収縮、膨張が生じる。その結果、〈0001〉結晶方位が表面に垂直に配向した燃料チャンネルボックスでは長手方向及び幅方向に照射成長する。炉心中央に近い程中性子照射量は多く、中性子照射量が異なると照射成長量に差が生じ曲がり変形が原因となる。照射成長の抑制には〈0001〉結晶方位のランダム化が有効である。照射成長は、体積変化を伴わない変形である為、多結晶体の個々の結晶粒が特定方向へ変形しても、その方向はランダムであるので全体的には変形しないのに等しい。

【0024】結晶方位の配向の定量評価には、通常、反射及び透過X線回折法の組合わせにより特定結晶面のX線回折強度を測定し、測定されたX線回折強度から数1よりFr値を算出する方法が一般的である。

【0025】

【数1】

… (数1)

より中性子照射量 $\geq 10^{22}$ (n/cm²) 高照射域においても伸びが実質的に0(ゼロ)となることが分かる。

【0029】Fr値 ≤ 0.50 となる集合組織を得る一手段として、ジルコニウム合金部材を β 相温度範囲(ジルコイ合金では980℃を越える温度)まで加熱し、かつ β Zr結晶粒を十分成長させた後、冷却時に水噴霧によって急冷する方法である。この処理を行うことにより六方晶 α Zr結晶は立方晶 β Zr結晶へ変態し、冷却過程で再び六方晶 α Zr結晶へと再変態する。この熱処理において、Fr値0.333~0.350となる集合組織を得るには β Zr結晶粒が少なくとも100 μ m以上に成長するのが良く、Fr値 ≤ 0.50 となる集合組織を得るには β Zr結晶粒が少なくとも50 μ m以上500 μ m以下、好ましくは150 μ m以上300 μ m以下である。 β 相温度での加熱時間は β 相温度範囲の高温度域と(好ましくは1100~1350℃より好ましくは1100~1200℃)短時間で加熱することができる。最高加熱温度での保持時間はほんの短い時間で行うことができ、例えば1.5秒~100秒、好ましくは5~60秒である。特に、図8で●印の範囲で行うのが好ましい。

【0030】 α + β 相温度範囲の加熱では変態しない α Zr結晶が残存するため、好ましい集合組織は得られない。また、 β 相温度範囲に加熱してもその保持時間が短く、かつ加熱温度が低いと好ましい集合組織は得られない。その理由は、 α Zrから β Zrへの変態(加熱過

程)及び β Zrから α Zrへの変態(冷却過程)において、 α Zrの(0001)結晶面と β Zrの(110)結晶面とが平行になる結晶方位関係を保持しながら変態が進行するため、加熱・冷却終了後になんら結晶方位の変化が生じないからである。ランダムな結晶方位の配向の集合組織を得るには、種々の結晶方位を有する β Zr結晶粒が成長することが必要であり、そのためには、 β Zr結晶粒が少なくとも50 μ m以上に成長するに十分な温度あるいは保持時間(P値で0.8以上)を必要とする。

【0031】上述の如く、熱処理によってFr値は変わるが、その温度と保持時間で重要な要因である。従って、 β 相温度領域でFr値が0.50以下になるようにするには前述の式によって求められるパラメータPが1.5以上(β Zr結晶粒60 μ m以上)となるようにすることが必要である。

【0032】更に、パラメータPは2.5~5(β Zr結晶粒70~500 μ m)が好ましく、特に3.2~5(β Zr結晶粒100~500 μ m)が好ましい。

【0033】ジルコニウム基合金として、Sn5重量%以下及び又はNb5重量%以下、及び残部90重量%以上(好ましくは95~98.5重量%)のZrを有するジルコニウム基合金からなる。Sn及びNbはZrの強度を高めるに必要なもので、前者が3%、後者が5%以下必要である。下限として、各々0.1%が好ましい。ジルカロイ系合金として、Snは1~2%が好ましく、特に1.2~1.7%が好ましい。この合金にはFe0.5%以下、Cr0.5%以下、又はこのCrとNi0.2%以下、又はこれらのFeとNiを含むことができ、特にFe0.1~0.38%、Cr0.05~0.15%、Ni0.03~1.25%を含むもの、Fe0.22~0.38%、Cr0.05~0.15%及びNi0.09~0.15%を含むもの、後者のFe及びNiは単独でもよいが複合が好ましく、(Fe/Ni)比は1.3~1.0が好ましい。

【0034】Nbを含む合金として、Zr0.5~2%Nb、Zr2~5%Sn0.5~1.5%Nb0.5~1.5%Mo、Zr0.5~0.15%Sn0.5~1.5%Nb0.1~1.0%Fe、Zr0.5~5.0%Nb0~3.0%Sn2%以下のFe、Ni、Cr、Ta、Pd、Mo、Wの1種又は2種以上含む合金が用いられる。

【0035】本発明の製造法として、 β 相温度領域での加熱は板材を移動させながら誘導コイルによって連続的に所望の保持時間加熱すると同時に加熱後に強制的に冷却するもので、この β 相への加熱によって(0001)方位がランダムになるとともに、高温高圧純水に対して

脂溶性の高いものが得られる。冷却は噴水によって行うのが好ましく、100℃/秒以上に、150℃/秒以上の冷却速度とするのがよい。加熱手段として他に赤外線、電気炉が用いられる。

【0036】 β 相温度領域での加熱に際してZr基合金より熱膨張係数の大きい部材によって固定し拘束して行うのがよく、特に管状部材の場合にはその内部に部材内面に全面が接触しないよう影の影響を少なくして部分的に接するようにした金属部材を挿入するとともに両端を互いに固定して加熱、冷却に際して管状部材が変形しないようにして加熱及び冷却を行うのが好ましい。このような拘束部材を設けることによって加熱及び冷却が容易に行うことができる。拘束部材としてSUS304、316、347等のZr基合金より熱膨張係数の大きいオーステナイト系ステンレス鋼が好ましい。

【0037】 β 領域での加熱処理は板材で行うか管状部材で行うかのいずれでもよく、板材で行う方法は β 領域で熱処理後に管状に成形して溶接によって接合される。

【0038】 β 相熱処理後、次いで全体を均一に加熱する焼鈍が行われる。焼鈍は500~650℃(好ましくは550~640℃)で行われる。この焼鈍に際しても前述の拘束部材によって拘束して行うのが好ましく、それによって管状部材の整形を行うことができる。これらの熱処理は非酸化性雰囲気中で行われ、特にAr中で行うのが好ましい。

【0039】最終熱処理後は、サンドブラスト及び酸洗によって表面の酸化皮膜が除去される。酸化皮膜が除去された後、オートクレーブによって表面が酸化処理され、表面に安定な酸化皮膜が形成され、最終製品とされる。また、前述の両端部で固定するためのネジ穴等の端部は除去されて使用される。

【0040】本発明のチャンネルボックスは2個のコの字型部材を突合わせしプラズマ溶接されて角筒とした後、この溶接部を平坦化して、使用される。この角筒の熱処理にはX字型の拘束部材を挿入して行うことが好ましい。本発明の熱処理は板材の状態、コ字の状態又は溶接後の角筒の状態のいずれでもよい。板材で熱処理したものはコ字に曲げ加工を施し、溶接によって角筒にして用いられる。

【0041】

【実施例】

(実施例1)ジルコニウム合金板材として、表1に示す合金組成を有する3種類のジルカロイを使用し、表2に示す熱処理を施した。

【0042】

【表1】

表 1

| 合金名 | 合金元素 | | | | | | | |
|---------|------|----|------|------|------|----|------|------|
| | Sn | Nb | Fe | Cr | Ni | Mo | O | Zr |
| ジルカロー-4 | 1.50 | — | 0.21 | 0.10 | — | — | 0.12 | bal. |
| ジルカロー-2 | 1.50 | — | 0.15 | 0.10 | 0.10 | — | 0.12 | bal. |
| ジルカロー-C | 1.50 | — | 0.25 | 0.10 | 0.10 | — | 0.12 | bal. |

【0043】

10【表2】
表 2

| 熱処理 No. | 最高加熱温度 (℃) | 最高加熱温度で の保持時間(秒) | 冷却速度 (℃/秒) | P |
|------------|-------------------------|---------------------|---------------|------|
| 1 | 受け入れ板材のまま | | | — |
| 2 | 900($\alpha + \beta$) | 600 | 200 | — |
| 3 | 1000(β) | 60 | 200 | 2.31 |
| 4 | 1000(β) | 600 | 200 | 3.61 |
| 5 | 1200(β) | 60 | 150 | 4.16 |
| 6 | 1000(β) | 5 | 200 | 0.91 |

【0044】いずれの合金も厚さ2mmの板材であり、受け入れ前に冷間圧延と650℃、2時間の焼鈍とを繰り返して施されている。表2に示した熱処理No.2~4は、幅：40mm、長さ：40mmの試験片を受け入れ材から切り出し、電気炉で加熱し、水中で冷却することにより行ったものである。パラメータPは前述の式によって求めたものである。

【0045】表3はNo.1~6熱処理材の(0002)※表3

※面：(0001)面と平行)及び(1010)面：(0001)面と垂直)のF値測定結果を示す。F値測定方法は前述した反射及び透過X線回折法の組合せによって測定される。Frは管状部材において表面に対する垂直方向への配向率、Ftは長手方向への配向率、Fは円周方向への配向率である。

【0046】

【表3】

3

| 熱処理No. | (0002)面 | | | (1010)面 | | |
|--------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|
| | Fr | Fl | Ft | Fr | Fl | Ft |
| 1 | 0.672 | 0.108 | 0.220 | 0.158 | 0.448 | 0.393 |
| 2 | 0.666 | 0.124 | 0.210 | 0.156 | 0.445 | 0.398 |
| 3 | 0.414 | 0.295 | 0.292 | 0.301 | 0.354 | 0.345 |
| 4 | 0.335 | 0.352 | 0.318 | 0.325 | 0.329 | 0.344 |
| 5 | 0.336 | 0.334 | 0.330 | 0.330 | 0.335 | 0.335 |
| 6 | 0.470 | 0.203 | 0.327 | 0.209 | 0.401 | 0.390 |

【0047】通常の冷間圧延と焼鈍とを繰り返して製造した板材(熱処理No.1)では、(0002)面のFr 505)はFl、Ft値に比べて低いことから、(000

値は約0.7と高く、(1010)面のFr値(約0.15)はFl、Ft値に比べて低いことから、(000

2) 面がほぼ板表面と平行に配向していることが表3の結果より分かる。 $\alpha + \beta$ 相温度範囲への加熱・冷却板材(熱処理No. 2)のF値は受け入れ材(熱処理No. 1)とほぼ等しいことから、 $\alpha + \beta$ 相温度範囲への加熱・冷却では集合組織は変化しないことが分かる。 β 相温度範囲(1000°C)に1分間及び5秒保持後冷却した場合(熱処理No. 3, 6)は受け入れ材に比べて、(0002)面のF_r値の減少、F_l, F_t値の増加及び(1010)面のF_r値の増加、F_l, F_t値の減少が認められ、結晶方位がランダム化する。しかし、中性子照射量 $\geq 10^{12}$ (n/cm²) の高照射域においても使用可能となる為の目標値であるF_r値 ≤ 0.35 を満足しない。1000°Cで10分間保持した場合(熱処理No. 4)及び1200°Cまで加熱温度を高めた場合(熱処理No. 5)、(0002)、(1010)両面のいずれのF_r値も約0.33となり、結晶方位はほぼ完全にランダム化することが分かる。前述したように、No. 4, 5熱処理材は高照射域で、かつ部材内に中性子照射量の不均一があっても、曲がり変形、伸び変形が生じない。

【0048】図3は高速中性子照射量と照射成長ひずみとの関係を示す線図である。図に示す如く、F_r値が0.4を越え、中性子照射量の増加とともに急激にひずみが増加するが、0.4以下では照射を受けてもひずみは飽和し、増加しないことが分る。特に、F_r=0.35のものは<0001>結晶方位が実質的にランダムに配向しているので、法線方向、長手方向及び板厚方向におけるひずみが各結晶間で互いに相殺されたため、 0.5×10^{-4} 以下と全く生じない。F_r=0.4のものは照射量 3×10^{12} n/cm²まではひずみ量は小さいが、それ以上の中性子照射量は徐々にひずみが多くなる。しかし、F_r=0.35では中性子照射量が増加してもひずみの増加は生じない。

【0049】図4はF_r値と、高速中性子 3×10^{12} n/cm²の照射による照射成長ひずみとの関係を示す線図である。F_r値の増加とともにひずみが急激に増加する。特に、F_r=0.35の照射成長ひずみは約 0.2×10^{-4} で、F_r=0.4の約 1.5×10^{-4} の約7分の1と著しく少ない。また、F_r=0.4はF_r=0.5の約3分の1と著しく少ない。しかし、F_r=0.5はF_r=0.6の約半分、F_r=0.6はF_r=0.7の約半分であり、F_rが0.4を越え、大きな効果は得られない。

【0050】No. 1, 3, 4の各熱処理材の金属組織で観察される丸みを帯びた結晶粒は α Zrであり β Zr結晶粒は存在しなかった。図4(b)及び(c)において観察される多角形状の結晶粒が β 相温度範囲加熱保持中に形成された β Zr結晶粒であり、1000°C保持時間が1分から10分と長くなるに従って、 β Zr結晶粒径が大きく成長することが分かる。 β Zr結晶粒径内に見られる層状あるいは針状の組織は、冷却過程で β Zrが

再び α Zrに変態する際に形成されたものであり、 β Zr結晶粒界ではない。

【0051】図5は、 β Zr結晶粒径と(0002)面のF_r値との関係を示す。結晶粒径200 μ m以上に β Zr結晶粒が成長することによって、F_r値 ≤ 0.35 の集合組織が形成されることが分かる。

【0052】結晶粒を成長させることによって(0002)面の結晶方位をランダム化することができるが、その方位のランダム化の度合としてF_r値0.40で約75%であり、そのときの粒径は約100 μ mである。150 μ m以上の大きさの結晶粒径とすることにより約80%以上にランダム化され、F_r値で0.385となる。更にF_r値0.35でのランダム率は約90%以上となり、そのときの結晶粒径は約250 μ m以上となる。

【0053】図6は β Zr結晶粒径と照射成長ひずみとの関係を示す線図である。図より、粒径90 μ m以上でひずみ量が約 1.5×10^{-4} と著しく低くなるが、更に、150 μ m以上ではひずみは 0.5×10^{-4} 以下の非常に小さなものとなる。特に、200 μ m以上では 0.3×10^{-4} 程度となる。

【0054】図7はパラメータ $P = (3.55 + \log t) \times \log (T - 980)$ と照射成長ひずみとの関係を示す線図である。図に示すように照射成長ひずみは熱処理における温度と保持時間との関係によって決まるパラメータPによって大きく左右される。パラメータPはZrの<0001>結晶方位の配向率を決める重要な因子となる。1000°Cでの熱処理ではPが0.5以上で照射成長ひずみが急激に小さくなり、更に0.5~3.5までは徐々に小さくなり、3.5以上ではほぼ一定となり密に近い。Pが3.5未満では照射成長が起こるが、それ以上ではほとんど起こらない。

【0055】特に、1.5以上で効果が大きく、3.2~5が好ましい。

【0056】図8は、各温度と保持時間における表1及び表4に示す合金のF_r値の関係を示す線図である。図に示すように980°C未満ではF_r値が0.20以下となり<0002>方向の結晶方位がランダムなものが得られにくい。しかし、980°Cで、1秒(1000°Cで10.5秒)以上加熱又は1240°C以上で1.1秒以上でこれらの点を結ぶ線以上で加熱すればF_r値として0.25を越えるものが得られ、よりランダム度の高いものが得られる。また、980°C以上で6秒以上及び1240°C以上で6秒以上で、これらの点を結ぶ線以上で加熱すればF_r値が0.20より大きく0.25以下のものが得られる。この線より低いものはF_r値が0.20以下となりランダム度が低く伸び量に対する効果が小さい。

【0057】

【表4】

| 合金名 | 合金元素 (wt%) | | | | | | |
|----------|------------|------|------|------|------|------|--------|
| | Sn | Fe | Cr | Ni | O | Zr | Fe/Ni比 |
| ジルカローイ-2 | 1.50 | 0.15 | 0.10 | 0.05 | 0.11 | bal. | 3.0 |
| ジルカローイ-A | 1.50 | 0.23 | 0.10 | 0.05 | 0.11 | bal. | 4.6 |
| ジルカローイ-B | 1.50 | 0.23 | 0.10 | 0.09 | 0.11 | bal. | 2.6 |
| ジルカローイ-C | 1.50 | 0.13 | 0.10 | 0.09 | 0.11 | bal. | 1.4 |
| ジルカローイ-D | 1.50 | 1.10 | — | 0.08 | 0.11 | bal. | 1.3 |

【0058】(実施例2)図9は、本発明に基づくチャンネル・ボックス製作の1実施例を示す。実施例1で述べたジルカローイ-C板材をコの字型に冷間曲げ加工し、長さ4mの2つのコの字型部材とし、これらをプラズマ溶接し、角筒1とした。溶接部の凹凸は平坦に仕上げられる。この角筒1の内部にSUS304ステンレス鋼製マンドレル2を挿入し、ネジ3で固定し、高周波誘導加熱による β 相温度範囲への加熱及び高周波誘導加熱コイル4の直下に設けたノズル6から吹き付ける冷却水で急冷した。冷却水は温水も使用される。マンドレル2は被加熱材に対する熱影響を少なくするように接触面積を小さく*

*するようにしている。角筒1が一定の速度で上方から下方へコイル内を通過することにより、全体の熱処理が完了する。加熱温度は1300℃、1200℃で保持時間は20秒及び1100℃で保持時間10秒となるように角筒1の送り速度及び高周波電源5の出力を調整した。熱処理完了後、幅40mm、長さ40mmの試験片を切り出しX線回折法によりF値を測定した。表5は、その測定結果を示す。パラメータPは1300℃が3.26、1200℃が3.05及び1100℃が2.07である。

【0059】

【表5】

| (0002) 面 | | | (1010) 面 | | |
|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
| Fr | Fl | Ft | Fr | Fl | Ft |
| 0.333 | 0.333 | 0.334 | 0.333 | 0.334 | 0.333 |

【0060】表に示すように(0002)、(1010)両面共に、F値はいずれも1/3となり、完全にランダムな結晶方位の配向となることが分かる。

【0061】このものの高速中性子照射試験を行った結果、 3×10^{22} n/cm²でのひずみ量は約 0.3×10^{-4} 以下ときわめて少ないものであった。また、このものの結晶粒径は各々100、150及び250 μ mであった。

【0062】この熱処理を施した後、サンドブラスト処理及び酸洗を行い、表面の酸化膜を除去した後、水蒸気によるオートクレーブ処理が施される。

【0063】図10は上述のように製作された角筒を使用したBWR燃料集合体の部分断面図である。

【0064】BWR燃料集合体は、図に示すように、多数の燃料棒11とそれらを相互の所定の間隔で保持するスペーサ12、更に、それらを受納する角筒のチャンネルボックス1、燃料被覆管内に燃料ペレットが入った燃料棒11の両端を保持する上部タイプレート14、及び、下部タイプレート15、並びに、全体を囲送するためのハンドル13から構成される。

【0065】また、これらの燃料集合体の製造に際しては複雑な製造工程を経ており、各構造共に溶接で組立て

られる。

【0066】燃料チャンネルボックス1は燃料スペーサで組込まれた燃料棒11を内部に収納し、上部タイプレート14と下部タイプレート15で燃料棒を固定した状態で使用される。燃料チャンネルボックスは前述のように二分割したコの字型板加工材をプラズマ溶接で接合した角筒形状を呈する。この部材はプラント運転時に燃料棒で発生した高温水及び蒸気を強制的に上部に導く働きをさせるものであり、角筒が外側に広がる応力が常時負荷される状態で長時間使用される。

【0067】燃料集合体用チャンネルボックスは使用中に高温高圧の伊水にさらされ、かつ、中性子照射を受ける。また、角筒内部の圧力が外部に比べて高いため、内圧を受ける。その結果、高温高圧環境下での耐食性、中性子照射下での高いクリープ変形抵抗が要求される。

【0068】ジルコニウム合金は、一般に、耐食性が高く、中性子吸収断面積が小さい。これら特性は原子炉用燃料集合体用材料として適しており、燃料集合体を構成する燃料被覆管、チャンネルボックス1、スペーサ12等を使用される。使用される具体的なジルコニウム合金として、ジルカローイ-2 (Sn1.2~1.7wt%, Fe0.07~0.02wt%, Cr0.05~0.1

5wt%, N 0.03~0.08wt%, 残Zr), ジルカロイ-4 (Sn 1.2~1.7wt%, Fe 0.18~0.24wt%, Cr 0.05~0.15wt%, 残Zr), Zr-0.5~2wt% Nb合金, Zr-2~5wt% Sn-0.5~1.5wt% Nb-0.5~1.5wt% Mo合金, Zr-0.5~1.5wt% Sn-0.5~1.5wt% Nb-0.1~1.0wt% Fe合金, Zr-Nb (0.5~5.0wt%) -Sn- (0~3.0wt%) -Fe, Ni, Cr, Ta, Pd, Mo, Wのいずれか1種(2wt%以下) 合金等があり、いずれかの合金板に対して本発明は効果が得られることが確認された。

【0069】 前述のジルカロイ合金は沸騰水型原子炉中で被覆管チャンネルボックス、スぺーサに使用されるが、特に、被覆管は局部腐食(ノジュラ腐食)が発生し易いので、最終冷間加工の前で、最終熱間加工後の間のいずれかで外表面にのみ $\alpha + \beta$ 相又は β 相での焼入れを施すのが好ましい。特に、最初の冷間加工前に焼入れするのが好ましい。焼入れにおける加熱温度は825~1100℃で好ましく、加熱時間は1分以内で3~30秒

【0070】 加熱は誘導コイルによって連続的に行うのがよく、冷却は加熱に続いて噴水を用いて行うのがよい。また管内に水を流しながら加熱するのもよい。また、被覆管は管表面に対して垂直方向の〈0001〉方位がFr値として0.66以上とするのが好ましい。その焼入れは結晶方位がランダムにならないように温度と時間とがコントロールされる。Nbを含むジルコニウム-ニオブ合金は、強度が高く、クリープ特性に優れ、水素吸収率が低く、ノジュラ腐食と呼ばれる局部腐食も発生しない。これらは、燃料集合体部材用材料として好ましい特性であるが、溶接部及び熱影響部の腐食が加速され剥離性の厚い白色酸化物を形成し易い。

【0071】 なお、ニオブ-ジルコニウム系多元合金として、0.5~2.0wt%のNbと、1.5重量%までのSnと、Fe, Cr, Mo, V, Cu, Ni及びWからなる群から選択された0.25wt%までの第三合金元素を含むジルコニウム合金は高温蒸気環境内で耐食性を有する特殊なミクロ構造をもつ。

【0072】 これらの合金を用いた本発明のチャンネルボックスは前述のように(0002), (1010)の両面ともにF値を各々1/3になるように加熱保持され、

急冷することによって得られる。その結果、燃焼度32GWd/t以上のものは勿論、45GWd/t以上のものに使用することが出来るとともに、表面に付着したクラッドを除くとともに燃料を収めて再度使用する2サイクル用に使用可能であり、変形が少ないため炉心での使用位置も前と同じ位置で使用可能とする。また、ジルカロイ合金に限らず前述の合金からなる被覆管に対しても前述の熱処理及び配向性を施すのがよい。

【0073】 被覆管及びチャンネルボックスともいずれも焼入れを施したものを使用することにより全体として優れたものが得られる。

【0074】

【発明の効果】 以上説明した様に、本発明によれば、燃料集合体ジルコニウム部材の結晶方位をランダム化出来るので中性子照射量が 10^{21} (n/cm²)を超える高照射環境下で使用しても、照射成長、照射成長に起因する曲がり変形が生じない。その結果、燃料集合体ジルコニウム部材の長期間使用が可能となり、使用済み燃料廃棄物低減に寄与できる。また、耐食性も向上し燃料集合体ジルコニウム部材の信頼性向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明板の結晶方位の配向を示す模式図。

【図2】 照射成長の機構を示す模式図。

【図3】 照射成長ひずみに及ぼす高速中性子照射量、並びにFr値の影響を示す線図。

【図4】 照射成長ひずみとFr値との関係を示す線図。

【図5】 Fr値と β Zr結晶粒との相関関係を示す線図。

【図6】 照射成長ひずみとZr結晶粒径との関係を示す線図。

【図7】 照射成長ひずみとパラメータPとの関係を示す線図。

【図8】 Fr値に及ぼす温度と保持時間の関係を示す線図。

【図9】 チャンネルボックスの製造方法を示す装置の構成図。

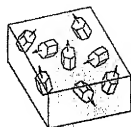
【図10】 燃料集合体の部分断面図。

【符号の説明】

1…チャンネルボックス、2…マンドル、3…ネジ、4…高周波誘導加熱コイル、5…高周波電源、6…水吹き付けノズル、7…溶接部、11…燃料棒、12…スぺーサ、13…ハンドル、14…上部タイププレート、15…下部タイププレート。

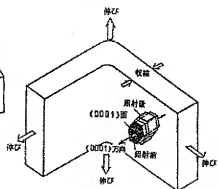
【図1】

図 1



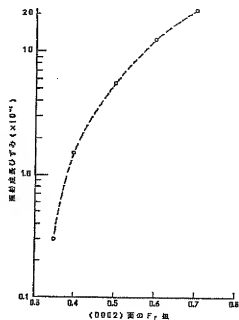
【図2】

図 2



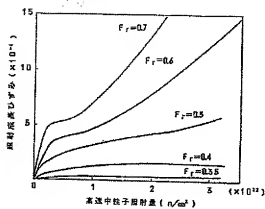
【図4】

図 4



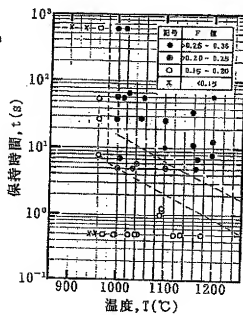
【図3】

図 3



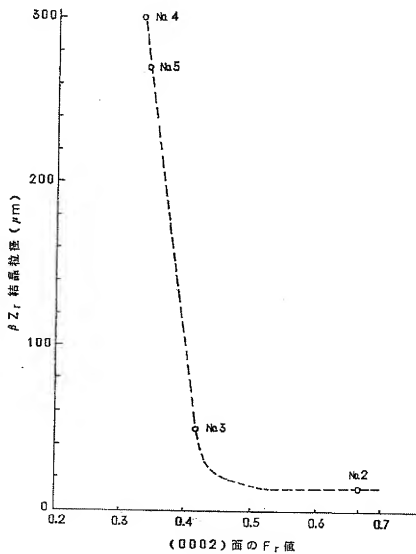
【図5】

図 5



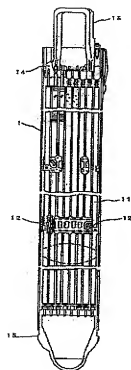
【図5】

図 5

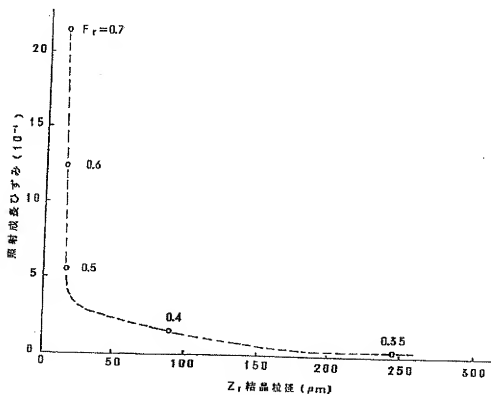


【図10】

図 10

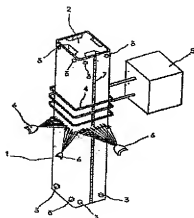


【図6】



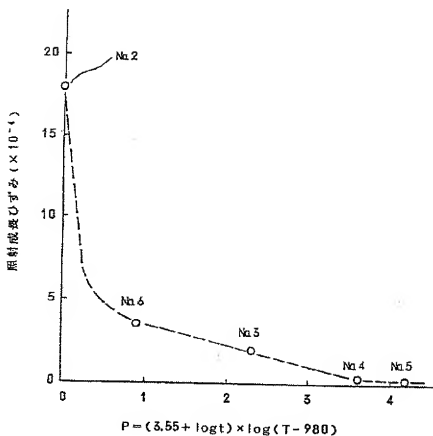
【図9】

図 9



【図7】

図 7



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵
G 21 C 3/324

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 木田 利孝
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 大中 紀之
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 石崎 英昭
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

(72)発明者 平川 博将
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

(72)発明者 牧 英夫
茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内